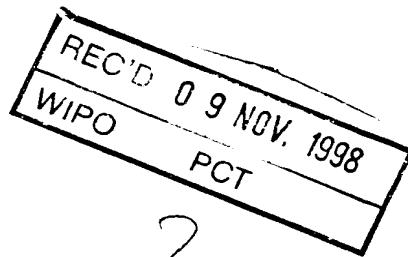


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Bescheinigung**

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat  
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Getränktes Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung"

am 8. September 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue  
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patent-  
anmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die  
Symbole C 07 C, A 61 L und A 23 L der Internationalen  
Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. Juli 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts  
Im Auftrag



Keller

Aktenzeichen: 197 39 319.5

## Patentansprüche

1. Getränkte Salze enthaltend mindestens ein Salz einer oder  
5 mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-%  
mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das  
Carbonsäuresalz getränkt wurde.
2. Getränkte Salze nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein  
10 Salz einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Di-Carbonsäuren, die mit minde-  
stens einer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Di-Carbonsäuren getränkt wurde.
3. Getränkte Salze nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens  
15 ein Salz einer Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisen-  
säure, Essigsäure oder Propionsäure, das mit mindestens einer  
Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essig-  
säure oder Propionsäure getränkt wurde.
4. Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Car-  
20 bonsäure in den Carbonsäuresalzen und die zur Tränkung der  
Salze verwendete Carbonsäure identisch ist.
5. Getränkte Salze nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß die getränkten Salze mindestens ein Salz einer  
oder mehrerer organischer Carbonsäuren ausgewählt aus der  
Gruppe der Ammonium-, Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-  
oder Calciumsalze enthalten.
6. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz gemäß  
30 Anspruch 1.
7. Konservierungsstoffe nach Anspruch 6, enthaltend zusätzlich  
einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe.
- 35 8. Konservierungsstoffen nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sie mit einem bei 20 °C wasserlöslichen oder  
wasserquellbaren Abdeckmittel überzogen sind.
9. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch  
40 gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel wasserlösliche Polymere,  
organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende  
anorganische Salze verwendet werden.

10. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Abdeckmittel Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C<sub>3</sub> bis C<sub>14</sub>, vorzugsweise C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet werden.  
5
11. Konservierungsstoffe nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich oder anstelle des Abdeckmittel ein Puderungsmittel auf der Oberfläche aufgebracht wird.  
10
12. Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz tränkt.  
15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Carbonsäure in einem Mischer vorgelegt wird und mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches zu dosiert wird.  
20
14. Verfahren zur Herstellung von Konservierungsstoffen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze gemäß Anspruch 1 mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formulierungshilfsstoffen mischt und unter oder ohne Zugabe mindestens eines Bindemittels agglomiert.  
25
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konservierungsstoffe mit einem bei 20°C wasserlöslichen oder wasserquellbaren Abdeckmittel überzieht und/oder gewünschtenfalls die Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe durch Abpudern mit einem feindispersen Pudermittel sichergestellt.  
30  
35
16. Verwendung der getränkten Salze gemäß Anspruch 1 oder der Konservierungsstoffe gemäß Anspruch 6 zur Säurebehandlung, zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung.  
40

Getränkte Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure 10 bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konservierungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, sowie zur Anwendung in Silagen.

20

Kurzkettige organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure finden in der Ansäuerung und Konservierung von Lebens- und Futtermitteln Anwendung. Nachteile dieser Säuren sind beispielsweise ihr flüssiger Aggregatzustand bei Raumtemperatur, 25 der aus dem niedrigen Dampfdruck resultierende scharfe, stechende Geruch und ihre Korrosivität.

Ferner sind die flüssigen organischen Säuren in konzentrierter Form nur durch erheblichen technischen Aufwand beispielsweise 30 in Futtermittel einzuarbeiten.

Aus der DE 28 33 727 A1 ist ein teilchenförmiges, fungizid wirkendes Material bekannt, das Propionsäure und ein Trägermaterial enthält. Mit diesem Material soll auch bei mehrtägiger 35 Inkubationsdauer die Zahl der Schimmelkolonien bei gelagerten landwirtschaftlichen Ernteprodukten nicht ansteigen. Es hat sich aber gezeigt, daß derartiges Material selbst nicht lagerstabil ist (Säureverlust) und die Höchstmenge an Propionsäure, die aufgebracht werden kann, stark vom verwendeten Trägermaterial 40 abhängt. Zudem treten mit diesem Material durch Verflüchtigung der Propionsäure unangenehme Gerüche auf.

Aus EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 sind Mischungen aus festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren mit einem geringeren 45 pKs-Wert als die Carbonsäure in den vorgelegten, verwendeten Salzen bekannt. Durch Lösen dieser Mischung in Wasser werden die Carbonsäuren aus den Salzen in einer Verdrängungsreaktion durch

die Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert freigesetzt. Vorteilhaftweise sind die entstehenden neuen Salze mit der Carbonsäure mit dem niedrigeren pKs-Wert wasserunlöslich und fallen in der Lösung aus. Von Nachteil bei diesen Mischungen ist, daß immer 5 verschiedene Carbonsäuren mit unterschiedlichen pKs-Werten für die Herstellung der Konservierungsmittel verwendet werden müssen. Um sicherzustellen, daß aus den vorgelegten Carbonsäuresalzen die Carbonsäuren (beispielsweise aus CaPropionat) bei Lösung in Wasser vollständig freigesetzt werden, müssen die Carbonsäuren 10 mit den niedrigeren pKs-Wert (beispielsweise Maleinsäure) mindestens in äquimolaren Mengen bezogen auf die in den Säuren vorhandenen Carboxylgruppen zugesetzt werden. Dadurch ist der Wirkstoffgehalt der einzelnen Carbonsäure limitiert. Werden bei dieser Freisetzung unlösliche Carbonsäuresalze gebildet, so 15 müssen diese darüberhinaus in einer anschließenden Reaktion abgetrennt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Mittel zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln zur Verfügung zu 20 stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und vom Anwender leicht und ohne Probleme unter die zu behandelnden Lebens- und Futtermittel gemischt werden können. Dabei stand die Herstellung in Form eines "festen Mittels" mit einem möglichst hohen Wirkstoffgehalt, das keine oder nur eine sehr geringe 25 Geruchsentwicklung zeigt, im Vordergrund. Das feste Endprodukt sollte gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wurde durch die erfindungsgemäß getränkten Salze, 30 enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde, gelöst.

35 Die Erfindung betrifft außerdem Konservierungsstoffe, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung. Zusätzlich können die Konservierungsstoffe vorteilhaftweise mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoff enthalten und gegebenenfalls mit einem Abdeckmittel und/oder Puderungs- 40 mittel überzogen sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit 45 mindestens einer flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das Carbonsäuresalz getränkt wurde.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung von Konservierungsstoffen, enthaltend ein getränktes Salz der oben genannten Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer 5 Carbonsäuren, das mit 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurde, gegebenenfalls mit mindestens einem Trägerstoff und/oder mindestens einem Formulierungshilfsstoff vermischt und ohne oder unter Zugabe eines oder mehreren Bindemitteln agglomeriert und anschließend die Konservierungs- 10 stoffe vorteilhafterweise mit einem Abdeckmittel, das bei Raumtemperatur (23°C) erstarrt, versieht, wobei das Abdeckmittel in solchem Maße zugegeben wird, daß die entstehenden Konservierungsstoffe gecoatet werden und gegebenenfalls eine weitere Odorierung durch beispielsweise die Zugabe von Riechstoffen erfolgt. Die so 15 hergestellten Konservierungsstoffe können zur Verbesserung der Rieselfähigkeit der Konservierungsstoffe zusätzlich noch vorteilhaft mit einem feindispersen Pudermittel überzogen werden.

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze oder Konservierungsstoffe 20 haben den Vorteil, daß eine Reduzierung des stark stechenden Säuregeruchs erreicht wird. Die getränkten Salze enthalten vor- teilhafterweise einen Wirkstoffgehalt von 68 bis 75 Gew.-%, be- vorzugt 70 bis 73 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 72 Gew.-%, als Summe bezogen auf die Gesamtcarbonsäuremenge der im Salz ent- 25 haltenen und der zugesetzten Carbonsäure. Sowohl die erfindungsgemäßen getränkten Salze als auch die Konservierungsstoffe geben den Säureanteil gut und schnell aus dem Feststoff ab und besitzen eine gute Lager-, Fließ- und Verarbeitungseigenschaft.

30 Unter "flüssigen organischen Säuren", die zur Tränkung der Carbonsäuresalze geeignet sind, werden Säuren oder Säuregemische verstanden, die bei den Verarbeitungstemperaturen, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 40°C oder darunter, flüssig sind oder flüssig werden.

35 Vorteilhafterweise werden organische C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbonsäuren und die Salze dieser C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- und/oder Di-Carbon- säuren zur Herstellung der getränkten Salze oder zur Herstellung der Konservierungsstoffe verwendet. Als Salze sind die Alkali-, 40 Erdalkali- oder Ammoniumsalze geeignet. Bevorzugt werden Säuren wie Ameisen-, Essig- und/oder Propionsäure bzw. deren Ammonium-, Calcium-, Lithium-, Natrium-, Magnesium- und/oder Kaliumsalze verwendet. Vorteilhaft werden die Calcium-, Natrium- oder Ammoniumsalze verwendet. Prinzipiell sind aber auch andere Säuren 45 wie beispielsweise Aminosäuren, Hydroxycarbonsäuren, Oxosäuren oder Mineralsäuren wie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und deren Salze geeignet, wobei Mineralsäuren weniger bevorzugt sind. Es können einzelne

Salze oder die Gemische unterschiedlicher Salze einer Carbonsäure oder mehrerer Carbonsäuren, die mit einer oder mehreren Säuren zur Herstellung der getränkten Salze getränkt wurden, verwendet werden. Vorteilhaftweise bestehen die getränkten Salze aus den 5 Salzen einer Carbonsäure, die mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Bevorzugt bestehen die getränkten Salze aus dem Salz einer Carbonsäure, das mit der gleichen Carbonsäure getränkt wurde. Besonders bevorzugt sind Salze der Ameisensäure und/oder Propionsäure, die mit Ameisensäure und/oder Propionsäure in möglichst konzentrierter Form getränkt wurden, beispielsweise mit 10 99%iger Ameisensäure. Ganz besonders bevorzugt werden getränktes Salze, die aus den Salzen der Ameisensäure und Ameisensäure hergestellt wurden.

15 Die erfindungsgemäßen getränkten Salze zeigen in der Röntgenstrukturanalyse gegenüber normalen Carbonsäuresalzen eine weitere Bande.

Die getränkten Salze können zur Verbesserung der Handhabbarkeit 20 vorteilhaftweise mit weiteren Stoffen beispielsweise mit einem Träger abgemischt werden und/oder mit einem Puderungsmittel abgedeckt werden.

Unter dem Begriff "Tränken" ist zu verstehen, daß mindestens eine 25 bei 40 °C oder unter dieser Temperatur flüssige Carbonsäure auf das vorgelegte oder die vorgelegten festen Carbonsäuresalze aufgebracht wird, so daß die flüssige Carbonsäure bzw. Carbonsäuren in die oder in den Salzkristall eindringt. Dies geschieht in der Regel unter leichter Erwärmung. Für das Tränken wird mindestens eine organische Carbonsäure mit bis zu 30 Gew.-% (= 30 Gewichtsanteilen) bezogen auf das Carbonsäure- bzw. die Carbonsäuresalze auf das Salz oder die Salze aufgebracht, bevorzugt wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuren in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 25 Gew.-%, ganze besonders bevorzugt von 15 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Salzkomponente aufgebracht, so daß als Reaktionsprodukt eine Festsubstanz entsteht. Über 30 Gew.-% Säureanteil beginnen die Salzkristalle zu verkleben; zum Teil liegt neben den getränkten Salzen unter diesen Bedingungen freie Carbonsäure vor. Durch Zumischen eines 40 Trennmittel können diese verklebten Kristalle voneinander getrennt werden und die freie Carbonsäure durch das Trennmittel aufgenommen werden. Über 35 Gew.-% Säureanteil verkleben die Reaktionsprodukte so stark, daß sich eine pastenartige Struktur infolge der freien Carbonsäure ergibt. Diese pastenartige Strukturen können beispielsweise in einem weiteren Arbeitsschritt durch Zugabe eines Trennmittels und Bearbeitung in beispielsweise einem Mischer zu einem Granulat verarbeitet werden. Da bei der

## 5

Zugabe über 30 Gew.-% freier Säure weitere Arbeitsschritte sowie größere Mengen eines Trennmittels erforderlich sind, sind diese Ausführungsformen aus wirtschaftlichen Gründen weniger bevorzugt. Prinzipiell können jedoch zur Verbesserung der Fließfähigkeit der 5 getränkten Salze auch unterhalb von 30 Gew.-% Carbonsäure geringe Mengen eines Trennmittels zugegeben werden. Geeignete vorteilhafte Trennmittel sind beispielsweise Sipername, Aerosile und/ oder Tixosile.

10 Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze wird also mindestens ein Salz einer Carbonsäure oder eines Carbonsäuregemisches mit mindestens einer bei 40°C oder unter dieser Temperatur flüssigen Carbonsäure bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% bezogen auf das vorgelegte Carbonsäuresalz bzw. die vorgelegten Carbonsäuresalze getränkt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze kann auch mindestens eine Carbonsäure vorgelegt werden und mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischen Carbonsäuren 20 zugegeben werden. Diese Art der Herstellung ist gegenüber der Vorlage des oder der Salze ungünstiger, so daß unter diesen Bedingungen beispielsweise bei der Herstellung in einem Mischer ein erhöhter Energieeintrag notwendig ist.

25 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von getränkten Salzen bei einer Temperatur durchgeführt, die durch den Erstarrungspunkt der verwendeten Carbonsäure festgelegt wird. Das Verfahren wird in einem Temperaturbereich von 0 bis 60 °C, bevorzugt von 15 bis 50 °C, besonders bevorzugt von 30 20 bis 40 °C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Salz noch ein Abdeckungsmittel und/oder Puderungsmittel auf der Kristalloberfläche auf. Die Kristallgröße der getränkten Salze 35 liegt vorzugsweise in einem Bereich unterhalb 2,5 mm, bevorzugt zwischen 10 µm und 2000 µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 300 µm und 1500 µm.

Unter den erfindungsgemäßen Konservierungsstoffen sind Konser-  
40 vierungsstoffe, enthaltend getränktes Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäure, die mit mindestens einer flüssigen Carbonsäure getränkt wurden, zu verstehen. Diese getränkten Salze können in den Konservierungsstoffen mit einem oder mehreren Trägerstoffen und/oder Formu-  
45 liierungshilfsstoffen vermischt sein. Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Konservierungsstoffe kann diese Mischung ohne oder unter Zugabe von Bindemittel agglomeriert

werden. Auf diese Konservierungsstoffe kann anschließen noch ein bei 20°C wasserlösliches oder wasserquellbares Abdeckmittel und/oder ein feindisperses Pudermitte1 aufgetragen werden, so daß die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe eine Hülle aus einem 5 Abdeckmittel und/oder Pudermitte1 besitzen.

Als Träger können poröse, organische oder anorganische Trägermaterialien eingesetzt werden, deren Partikelgrößen zwischen 1 µm und 1.000 µm, vorzugsweise zwischen 5 µm und 100 µm liegen.

10

Für die Herstellung von derart rieselfähigen geruchsreduzierten Agglomeraten sind prinzipiell alle bekannten organischen bzw. anorganischen porös Träger geeignet, sofern sie säurebeständig sind. Beispiele sind Getreidekleien, Perlit, Tonmaterialien,

15 Silicate und Kieselsäuren, wobei den anorganischen Trägern der Vorzug zu geben ist, da deren Stoffeigenschaften besser kontrolliert werden können.

Verwendbare weitere Träger sind beispielsweise Diatomeenerde, 20 zerstoßener Sand, Ton, Nylonpulver, unlösliche Metalloxide oder unlösliche Metallsalze, Aerosil, Korund, gemahlenes Glas, Granit, Quarz oder Flint, Aluminiumphosphat, Kaolin, Bentonit, Zeolite, Calciumsilicat, Talkum, Titanoxid, Aktivkohle oder Knochenmehl.

25 Als Träger werden bevorzugt Getreidekleien, Silikate, Perlit oder Kieselsäuren in Anteilen zwischen 10 Gew.-% und 70 Gew.-%, vorzugsweise mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des getränkten Salzes, verwendet.

30 Als Bindemittel im erfindungsgemäßen Verfahren kommt Wasser und/oder synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Albumin, Casein, Sojaprotein, Stärke, synthetische Cellulose-derivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- und/oder -propylcellulose, Polyethylen-35 glykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine, Carrageen, Chitosan, Dextrin, Alginate, Agar-Agar, Gummi Arabicum, Traganth, Polyvinylalkohole oder Guar Gum oder deren Mischungen in Frage.

40 Als Abdeckmittel können wasserlösliche Polymere wie synthetische oder natürliche Polymere beispielsweise Gelatine, Carrageen, Alginate oder Polyvinylpyrrolidon, organische Säuren, deren Salze oder niedrig schmelzende anorganische Salze verwendet werden.

45 Als Abdeckmittel werden bevorzugt Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidone oder organische Säuren und deren Salze von C<sub>3</sub> bis C<sub>14</sub>, vorzugsweise C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>, insbesondere Zitronensäure, Fumarsäure,

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzoësäure und deren Salze oder Aminosäuren und deren Salze, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Konservierungsstoffe wird das Carbon-säuresalz in einem Mischer vorgelegt, mit der organischen Säure getränkt gegebenenfalls ein Träger zugemischt und anschließend mit dem Abdeckmittel in Gegenwart oder Abwesenheit eines Binde-mittels agglomeriert und gecoatet.

10

Die getränkten Salze und/oder Trägerstoffpartikel werden mit dem Abdeckmittel gemischt, wobei das Abdeckmittel in der Regel aus einer hochkonzentrierten Lösung oder Schmelze von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Substanzen besteht, die bei Raumtemperatur 15 (23 °C) erstarren. Dieses Abdeckmittel wird bevorzugt im erwärmteten Zustand auf die getränkten Salz- und/oder Trägerstoffpartikel aufgebracht und mit diesen gemischt. Dabei erstarrt das Abdeckmittel auf der Oberfläche der getränkten Salze und/oder Träger-partikel. Durch geeignete Betriebsparameter des Mischers kommt es 20 zur Agglomeration verschiedener Partikeln zu größeren Granulaten..

Die Größe der Granulate kann durch Verfahrensparameter beispielsweise beim Mischen oder bei der Wirbelbettgranulation, wie auch durch die Bindemittelmenge und -art oder auch durch nachherige 25 Siebung oder Mahlung eingestellt werden. Die Granulate haben bevorzugt einen mittleren Durchmesser kleiner 3 mm, insbesondere von 0,3-1,3 mm. Gegebenenfalls kann im Abdeckmittel, das zum Coaten und Agglomerieren dient, restliches Wasser vorhanden sein. Nach dem Agglomerationsvorgang oder direkt nach Herstellung der 30 getränkten Salze kann restliches Wasser durch einen Abpuderungs-vorgang mit einem trockenen und feindispersen Puderungsmittel gebunden werden. Durch diesen Abpuderungsvorgang lässt sich auch ein späteres Verkleben der Agglomerate oder getränkten Salze ver-hindern und zusätzlich z.B. das Salz der verwendeten organischen 35 Säure (z.B. Natrium- oder Calciumformiat oder -propionat) auf das Agglomerat oder die Salze aufbringen. Ferner kann beim Ab-puderungsschritt gegebenenfalls ein Riech- oder Geschmacksstoff beigesetzt werden, wie z.B. Vanillin, Tecuaroma, Citral oder Fructin, wodurch eine zusätzliche geruchsüberdeckende und z.B. 40 die Tierfutteraufnahme attraktivierende Wirkung erzielbar wird.

Bevorzugt eingesetzte Abdeckmittel wie Bindeflüssigkeiten sind wasserlösliche oder wasserquellbare Substanzen, die bei Raum-temperatur erstarren. Dadurch kann auf einen nachfolgenden Trock-nungsschritt verzichtet werden, bei dem neben einem Lösungsmittel 45

oder dem zusätzlichen Wasser auch z.T. die organische Säure ausdampfen würde.

Besonders geeignete Abdeckmittel für den Agglomerationsprozeß und  
5 das Coaten sind solche, die eine Erweichungstemperatur von über  
30°C, vorzugsweise über 60°C aufweisen, um eine Verformung der  
Agglomerate bei höherer Lagertemperatur zu verhindern. Bevorzugt  
sind solche Abdeckmittel anzuwenden, die darüberhinaus der pH-  
Wert absenkenden Wirkung der adsorbierten organischen Säure nicht  
10 entgegenwirken oder diese gegebenenfalls noch unterstützen oder  
verstärken.

Als Abdeckmittel eignen sich beispielsweise hochkonzentrierte,  
erhitzte Zuckerlösungen oder Alkali/Erdalkali/-Formiat/-Acetat/-  
15 Propionatlösungen. Durch den abschließenden Bepuderungsschritt  
kann deren Restwassergehalt aufgenommen werden. Niedrig schmel-  
zende Polyethylenglykole wie z.B. PEG 4000, Schmelzen der  
Zitronensäure, der Adipinsäure, Fumarsäure oder Benzoësäure bzw.  
deren Salze, hochkonzentrierten Lösungen von Aminosäuren oder  
20 Mischungen dieser Säuren eignen sich bevorzugt als Bindeflüssig-  
keiten. Man verwendet 0,5 bis 80 % Bindeflüssigkeit, vorzugsweise  
10 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch 5 bis 15 Gew.-%,  
bezogen auf das Gewicht des Granulats.

25 Geeignete Puderungsmittel sind neben den porösen Träger-  
materialien selbst feindisperse, gemahlene organische Säuren  
oder deren Salze, z.B. Na-Formiat, sowie anorganische Salze,  
Siperivate, Tixosile oder Aerosile. Von den Bepuderungsmitteln  
werden < 10 %, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% zugegeben.

30 Im allgemeinen wird mindestens ein Salz einer oder mehrerer  
organischer Säuren in einem Mischer z.B. einem Eirich-Mischer  
vorgelegt und bei geringen Energieeinträgen mit mindestens einer  
organischen Säure getränkt. Man kann jedoch auch so verfahren,  
35 daß die Flüssigkeit im Mischer vorgelegt wird und die Salze der  
Carbonsäuren zudosiert werden. In diesem Fall muß mit höheren  
Energieeinträgen gearbeitet werden.

Darauf zu achten ist, eine gleichmäßige Tränkung sicherzustellen  
40 und lokale Überfeuchtungen, die zur Klumpenbildung führen, zu  
vermeiden. Nach erfolgter Tränkung liegt im Mischer ein riesel-  
fähiges Carbonsäuresalz in Form von festen Kristallen vor. Die  
Viskosität der anschließend gegebenenfalls zudosierten Binde-  
mittelflüssigkeit sollte durch eine entsprechende Temperaturwahl  
45 so eingestellt werden, daß sie unterhalb von 1.000 mPas, bevor-  
zugt im Bereich < 100 mPas liegt, um bei der Verdüngung eine feine  
Tropfengrößenverteilung zu erreichen. Bedingt durch den Tempera-

turunterschied zwischen erwärmer Bindeflüssigkeit und kühleren getränktem Salz erstarren bei dieser bevorzugten Ausführungsform die Bindeflüssigkeitstropfen anfänglich schnell. Im weiteren Verlauf des Agglomerationsprozesses steigt die Temperatur der

5 Schüttung durch den mechanischen und den thermischen Energieeintrag je nach Art der Bindeflüssigkeit um 10 bis 30°C an. Auf den bereits gebildeten Agglomeraten lagern sich weitere Bindeflüssigkeitstropfen an, die zum Teil miteinander koalisieren. Der Energieeintrag steigt während der Agglomeration an.

10

Abschließend kann mit dem Bepuderungsmittel, wie oben dargestellt, zusätzlich ein Odorierungsmittel zugegeben werden. Hierfür eignen sich prinzipiell eine Vielzahl von Riech- und Geschmacksstoffen, die je nach späterer Verwendung des Agglomerats 15 ausgewählt werden können. Der Anteil dieser Riechstoffe kann < 1 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, betragen. Die so erzeugten Agglomerate sind staubarm, geruchsreduziert und ihr organischer Säureanteil ist leicht wasserlöslich.

20

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe eignen sich zur Säurebehandlung oder zur Konservierung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur Lederbehandlung. Unter Lebens- und Futtermittel sind insbesondere 25 zu verstehen Gras, landwirtschaftliche Nutzpflanzen und/oder gemischte Tiernahrung und die zu ihrer Herstellung verwendeten Materialien wie Heu, Gerste, Weizen, Hafer, Roggen, Mais, Reis, Sojabohnen, Zuckerrohrrückstände, Zuckerrohr, Rapssamen, Erdnüsse, Sonnenblumensamen, Buchweizenspreu, Silage, Feuchtgetreide, Hülsen- oder Körnerfrüchte, aber auch Milchaustausch-, Flüssig-, Misch- und Mineralfutter, Fischsilagen oder Fisch-, Fleisch- oder Knochemehl.

Die erfindungsgemäßen Konservierungsstoffe können noch andere 35 Additive enthalten, wie z.B. Mineralien, Vitamine, Antibiotika oder Protein-Zusatzstoffe. Insbesondere können in den Konservierungsstoffen weitere Zusätze mit fungizider oder bakterizider Eigenschaft wie Formalin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure oder Bisulfite enthalten sein.

40

Die erfindungsgemäßen getränkten Salze und/oder Konservierungsstoffe werden dem zu konservierenden Gut vorteilhafterweise in einer Menge von jeweils 0,1 kg bis 25 kg, bevorzugt von 0,5 kg bis 20 kg, besonders bevorzugt von 5 bis 15 kg pro Tonne Konservierungsgut zu gesetzt.

10

## Beispiele

(Gehalt der eingesetzten Ameisensäure = 99 %/Propionsäure = 99 %)

## 5 A. Ameisensäure

## Beispiel 1

10 In einem Haushaltsmischer (Fa. Braun) wurden 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 22°C auf 40°C aufgenommen. Das entstandene Produkt (= getränktes Salz) war rieselfähig und geruchsfrei.

## 15 Beispiel 2

20 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Ca-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Das entstandene Produkt hatte einen leicht stechenden Geruch nach Ameisensäure und zeigte ein kohäsives Verhalten, das heißt das entstandene getränktes Salz war leicht feucht und nicht gut rieselfähig.

## 25 Beispiel 3

30 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g K-Formiat vorgelegt und mit 10 Gew.-% Ameisensäure versetzt. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg von 23°C auf 45°C aufgenommen. Das getränktes Salz hatte einen leicht stechenden Geruch und zeigte eine leichte Neigung zur Granulation.

## B. Propionsäure

## 35 Beispiel 4

35 In einem Haushaltsmischer wurden 100 g Fumarsäure vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt war stark kohäsiv und hatte einen intensiven Geruch.

## 40 Beispiel 5

45 Analog den vorherigen Beispielen wurden in einem Haushaltsmischer 100 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Propionsäure versetzt. Das Produkt ist stark kohäsiv und hat einen intensiven Geruch.

11

## Beispiel 6

5 Zu 100 g in einem Haushaltsmischer vorgelegten Ca-Formiat wurden 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde unter leichtem Temperaturanstieg aufgenommen. Das Produkt hatte einen intensiven Geruch und zeigte ein kohäsives Verhalten.

## Beispiel 7

10 In einem Haushaltsmischer wurden zu 100 g vorgelegtem Ca-Propionat 15 Gew.-% Propionsäure gegeben. Die Säure wurde wieder unter Temperaturanstieg von 23°C auf 29°C aufgenommen. Das Produkt ist rieselfähig und hat einen intensiven Geruch.

## 15 C. Herstellung der Konservierungsstoffe

## Beispiel 8

20 In einem Eirich-Mischer (RO2) wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zu 1.000 g dieser Mischung werden als Bindeflüssigkeit 200 g Na-Formiat-Schmelze bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 44 g Sipernat® (= hochdisperse Kieselsäure, Fa. Degussa) abgepudert. Das entstandene Produkt ist rieselfähig und geruchsfrei.

## Beispiel 9

30 In einem Eirich-Mischer wurden 1000 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Zum Agglomerieren und Coaten werden als Bindeflüssigkeit 180 g einer konzentrierten Traubenzuckerlösung bei 80°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden mit 45 g Sipernat® und 12 g Citral abgepudert. Der Säuregehalt liegt dann bei 59,5 %. Die entstandenen Agglomerate sind gut rieselfähig.

## 40 Beispiel 10

Analog zu Beispiel 9 wurden im Eirich-Mischer 500 g Na-Formiat vorgelegt und mit 15 Gew.-% Ameisensäure getränkt. Anschließend wurden 500 g Perlit zugegeben. Als Bindeflüssigkeit werden 260 g Zitronensäureschmelze bei 170°C aus einem beheizten Vorlagebehälter über eine Zweistoffdüse in den Mischraum eingedüst. Die entstandenen Agglomerate werden

## 12

mit 44 g Sipernat® und 8 g Vanillin abgepudert. Der Gesamt-säuregehalt liegt bei 29,7 %. Die entstandenen Konser-vierungsstoffe sind gut rieselfähig und geruchsfrei.

5 Analog zu den Beispielen 8 bis 10 ließen sich auch die in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen getränkten Salze in riesel-fähige, geruchsreduzierte oder geruchsfreie Konservierungs-stoffe überführen.

10 Die folgenden Beispiele 11 bis 14 zeigen beispielhaft Lager-stabilitätstests für ein getränktes Salz (NaFormiat mit 20 Gew.-% Ameisensäure getränkt), das mit verschiedenen Abdeckmittel und/oder Pudermittel behandelt wurde (siehe Tabelle 1). Teilmengen der getränkten Salze wurde in einem Taumelmischer gegeben und 10 min unter Zugabe der Additive (siehe Tabelle 1) weiter gemischt. Anschließend wurde ein Stahlgefäß (Durchmesser ca. 40 mm) mit den Produkten bis 15 - 20 mm unterhalb des Gefäßrandes gefüllt und in einem Trocken-schrank bei 35°C unter Last (simuliert mit einem Metall-stempel) gelagert, wobei die Last einer simulierten Lagerung 20 unter üblichen Lagerungsbedingungen entspricht, und zu den angegebenen Zeiten getestet. Aufgrund des geringen Durch-messers des Testgefäßes und der Lagerung unter Druck ist es für die Ermittlung ob ein Produkt frei fließend ist oder nicht erforderlich, daß man an das Gefäß klopft. Die im 25 Ausflußtest verwendeten Bezeichnungen, die die ermittelten Ergebnis der Versuche wiedergeben, haben die folgende Be-deutung:

1x leicht klopfen, 2x leicht klopfen und 1x klopfen = Produkt frei fließend  
30 3x klopfen = Produkt zeigt Verbackungen, ist jedoch im wesentlichen frei fließend  
4x klopfen, 5x klopfen und >5x klopfen = Produkt ist ver-backen und im wesentlichen nicht mehr frei fließen

35

40

45

13

Tabelle 1: Lagerstabilität der getränkten Salze

	Bei-spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5	11	7 d	1% FK500LS <sup>1</sup>	1x klopfen	leicht verbacken, locker
10			2% FK500LS	1x klopfen	keine Verbackung
15			4% FK500LS	1x leicht klopfen	keine Verbackung
20			1% Sip.50S <sup>2</sup>	2x leicht klopfen	verbacken
25			2% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
30			4% Sip.50S	1x leicht klopfen	keine Verbackung, staubt
35	12	14 d	1% Aero-sil200 <sup>3</sup>	3x klopfen	verbacken
40			2% Aero-sil200	2x klopfen	leicht verbacken
45			3% Aero-sil200	1x klopfen	keine Verbackung
			4% Aero-sil200	-	
			5% Aero-sil200	2x klopfen	keine Verbackung, staubend
			2% Aero-sil200 + 2% D17 <sup>4</sup>	2x klopfen	keine Verbackung, stark staubend
			2% D17	1x klopfen	leichte Ver- backung, staubend
			5% D17	1x klopfen	keine Verbackun- gen, staubend

35

40

45

14

Bei-spiel	Lagerzeit in Tagen	Additiv	Ausflußtest	Bemerkungen
5		2% R972 <sup>5</sup> + 2% Benzoe-säure	>5x klopfen	stark verbacken
		2% R972 + 2% Na-Ben-zoesäure	>5x klopfen	stark verbacken
10	13	2% R972 + 2% K-Sor-bat	>5x klopfen	stark verbacken
		4% R972	4x klopfen	verbacken
15	13	2% R972 + 1% FK500LS	1x klopfen	keine Knollen
		2% R972 + 2% FK500LS	1x klopfen	staubt, keine Knollen
20		2% R972 + 2% Zeolith <sup>6</sup>	5x klopfen	stark verbacken
		2% R972 + 2% Sorbit	>5x klopfen	stark verbacken
25	14	1 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	verbacken
		2 Gew.-% Aerosil200	2x klopfen	leicht verbacken
30	14	3 Gew.-% Aerosil200	1x klopfen	leicht verbacken
		4 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
35	14	5 Gew.-% Aerosil200	3x klopfen	nicht verbacken, staubend
		2 Gew.-% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
40	14	5 Gew.-% Maismehl	>5x klopfen	stark verbacken
		2 Gew.-% D17	1x klopfen	leicht verbacken
45	14	2 Gew.-% D17	1x klopfen	nicht verbacken, staubend
		1 Gew.-% Aerosil200 + 2% R972	1x klopfen	nicht verbacken
		2 Gew.-% Aerosil200 + 2% R972	1x klopfen	leicht verbacken, staubend

1, 2, 3, 4, 5 verschiedene Kieselsäuren der Fa. Degussa

45 6 Zeolith der Fa. Degussa

15

## D. Ansäuerung von Nahrungsmitteln

## Beispiel 15

5

Ein "Ferkelprestarterfutter" wurde mit je 10 kg/to bzw. 20 kg/t eines getränkten Salzes (NaFormiat/15 Gew.-% Ameisensäure) behandelt. Der pH-Wert des Futters sank von 6,4 auf 5,5 bzw. 5,1.

10

15

20

25

30

35

40

45

Getränkte Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft getränkte Salze, enthaltend mindestens ein Salz einer oder mehrerer organischer Carbonsäuren, in das 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens einer organischen Carbonsäure bezogen auf das Carbonsäuresalz eingelagert wurde. Konserverungsstoffe enthaltend ein getränktes Salz und gegebenenfalls mindestens einen Trägerstoff und/oder Formulierungshilfsstoffe, wobei die Konservierungsstoffe mit einem Abdeckmittel und/oder einem Puderungsmittel überzogen sein können.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der getränkten Salze und der Konservierungsstoffe, sowie die Verwendung der Salze und Konservierungsstoffe zur Behandlung von Lebens- und Futtermitteln, zur Anwendung in Silagen oder zur 20 Lederbehandlung.

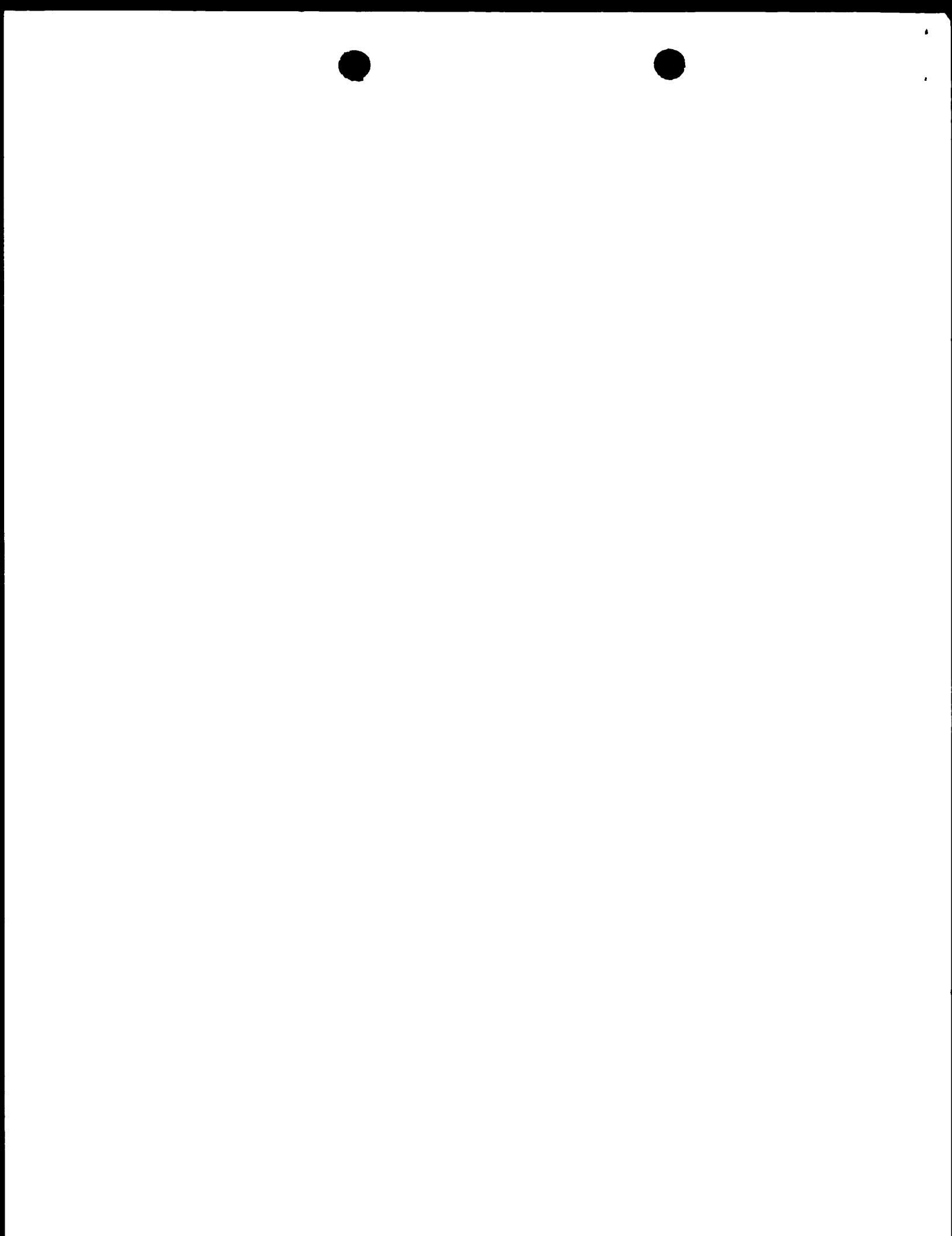
25

30

35

40

45



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

REC'D 17 JUN 1999

PCT

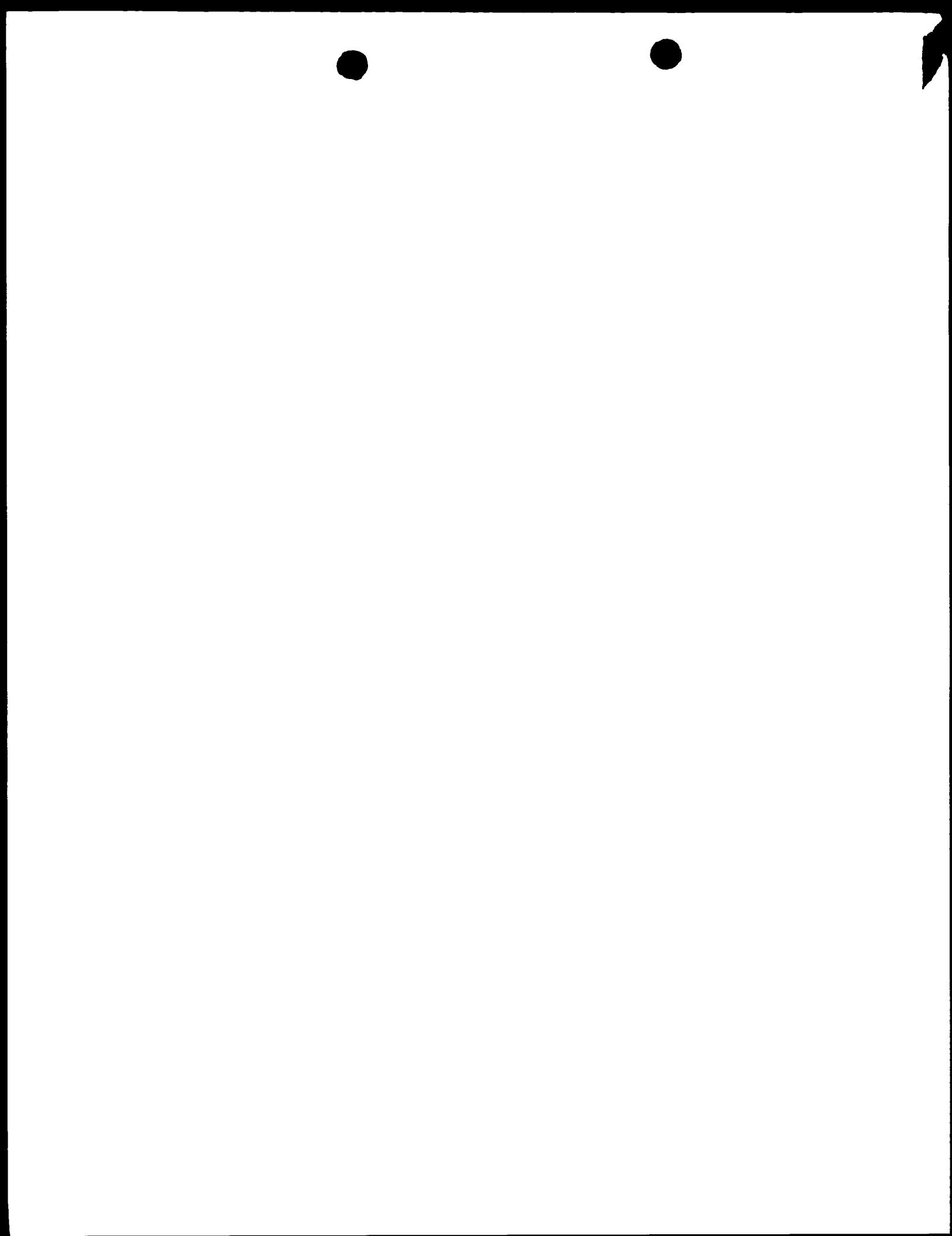
**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  0050/048320	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen  PCT/EP98/05469	Internationales Anmeldedatum (Tag Monat Jahr)  28/08/1998	Prioritätsdatum (Tag Monat Tag)  08/09/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK  A23K3/03		
Anmelder  BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zur PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorität</li> <li>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</li> <li>VII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</li> </ul>

Datum der Einreichung des Antrags  13/02/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17/06/1999
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0 Tx. 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Krajewski, D Tel. Nr. (+49-89) 2399



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

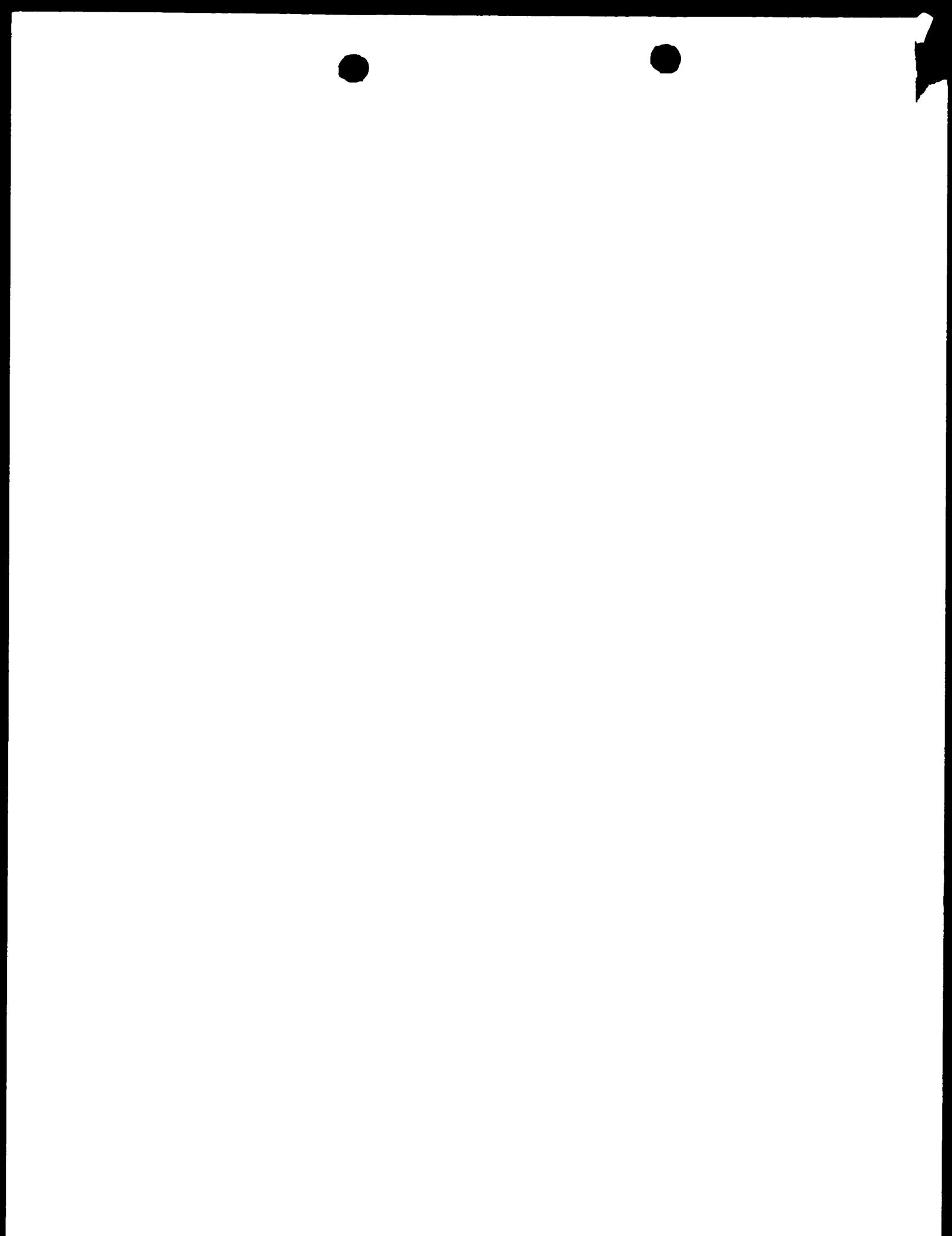
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/048320	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP98/05469	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 28 August 1998 (28.08.1998)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 08 September 1997 (08.09.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A23K 3/03		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.
<input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 February 1999 (13.02.1999)	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/05469

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-15, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the claims, Nos. 1-16, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

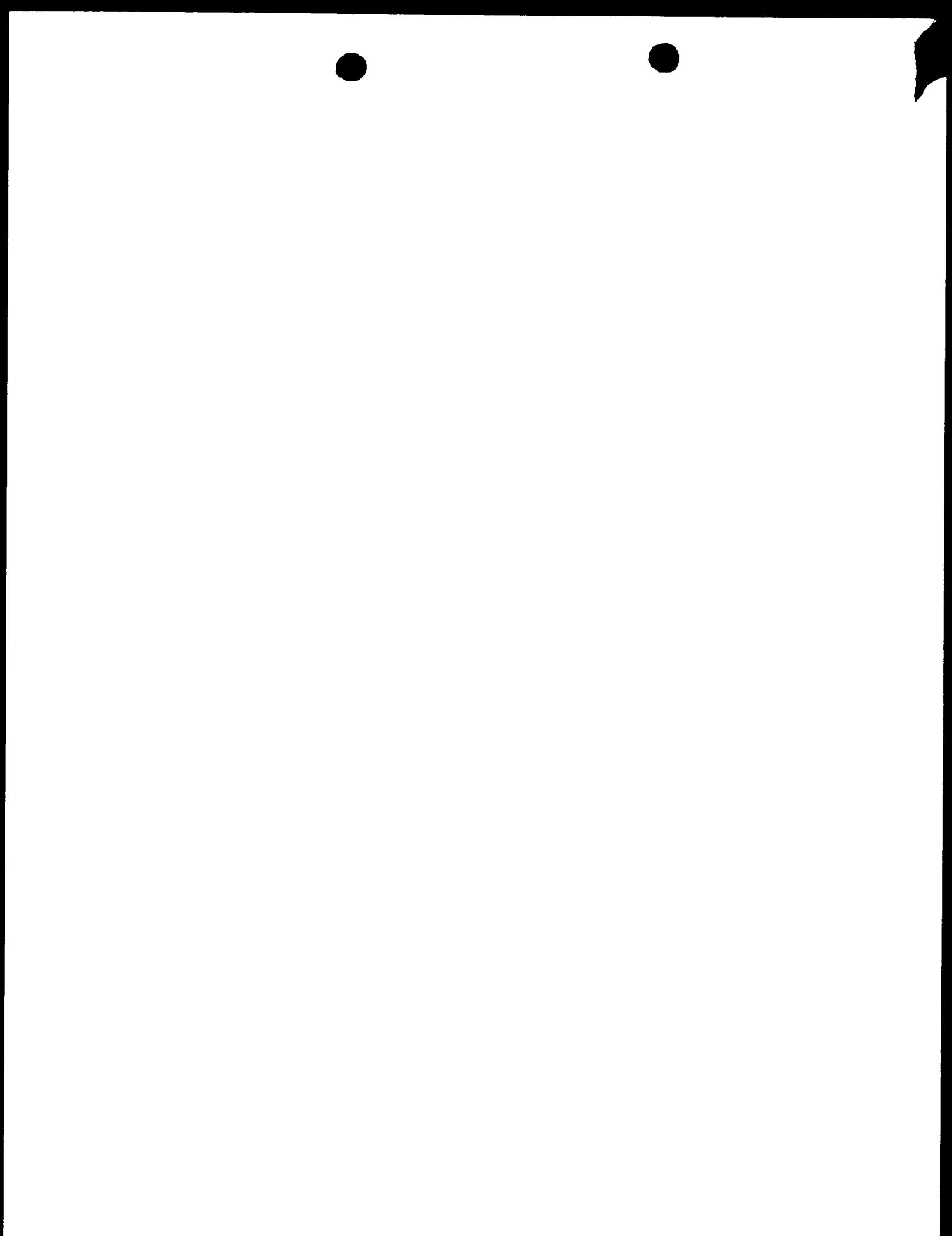
the description, pages \_\_\_\_\_

the claims, Nos. \_\_\_\_\_

the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 98/05469

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Novelty

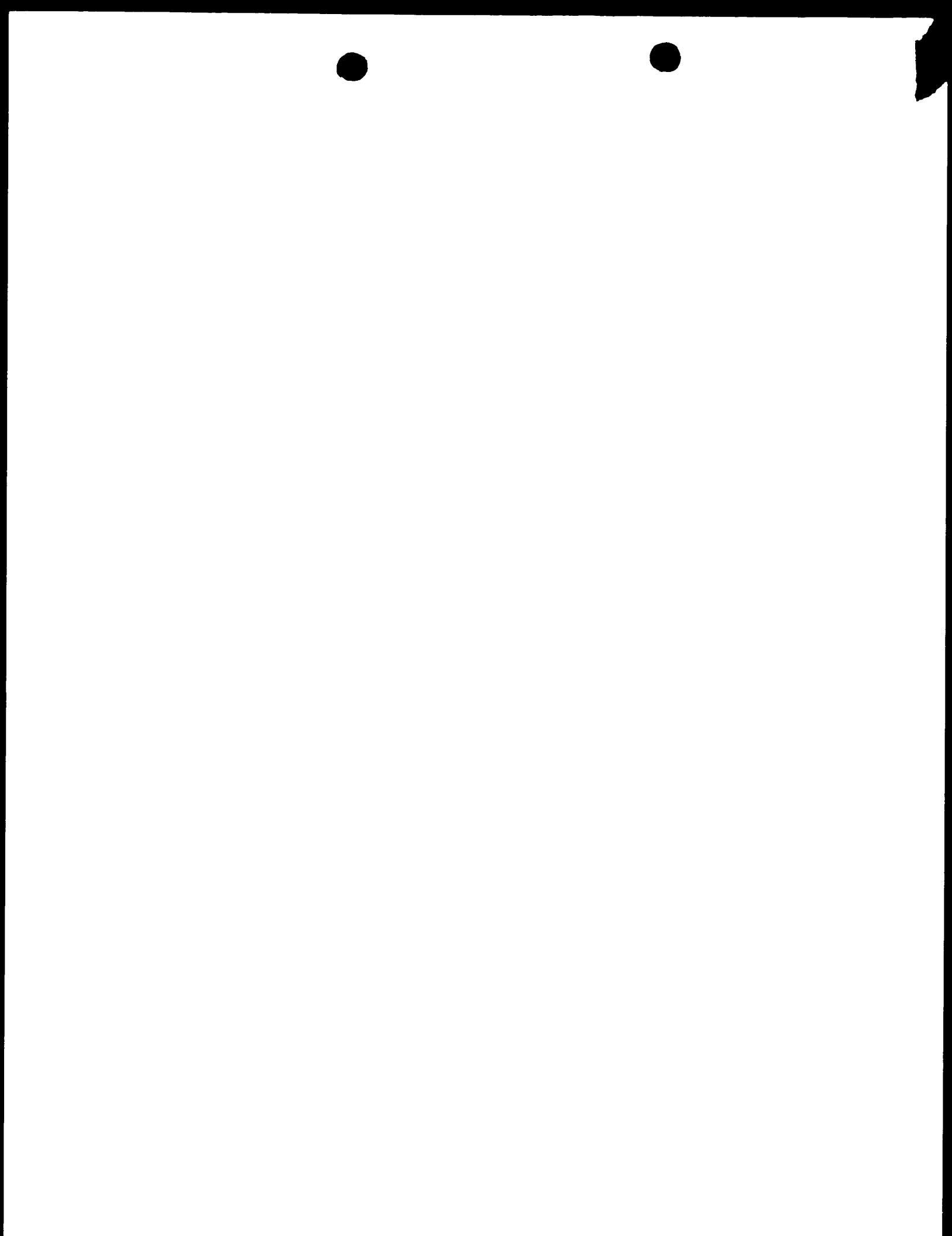
The subject matter of Claims 1-16 satisfies the requirements of PCT Article 33(2).

WO 96/35337 describes *inter alia* double salts consisting of potassium, sodium or ammonium formate and formic acid in equimolar portions. The portion of acid is therefore equal to or greater than 50% (see claims, Table 1a). The salts are used as animal feed additives.

US-A-5 547 987 describes mixtures consisting of butyric acid and propionic acid in which 75-100 mol-% of the acids are present as ammonium salts (column 2, lines 30-48). An aqueous solution is explicitly described as well as a mixture containing a carrier substance (Claims 7-10).

EP-A-0 590 856 and EP-A-0 608 975 (cited in the description) disclose mixtures of solid carboxylic acid salts and solid carboxylic acids.

Prior art does not disclose the claimed salts according to Claim 1. The acid penetrates the salt



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/EP 98/05469

crystal through soaking (page 4, lines 24-37). This crystal can be differentiated from normal carboxylic acid salts through X-ray structural analysis (page 4, lines 15-17). The preservatives according to Claim 6, the process for their production and use and the subject matters of the dependent claims are consequently novel as well.

**2. Inventive Step**

The subject matter of Claims 1-16 satisfies the requirements of PCT Article 33(3).

The solution to the problem addressed by the invention of making available a saturated salt according to the invention for preparing a new solid agent consisting of one carboxylic acid salt and a liquid carboxylic acid for treating animal feeds and foodstuffs is not obvious to a person skilled in the art from prior art. The subject matter of Claim 1 and the production and use of the salt as per the invention, as well as the subjects of the dependent claims therefore involve an inventive step.

**3. Industrial Applicability**

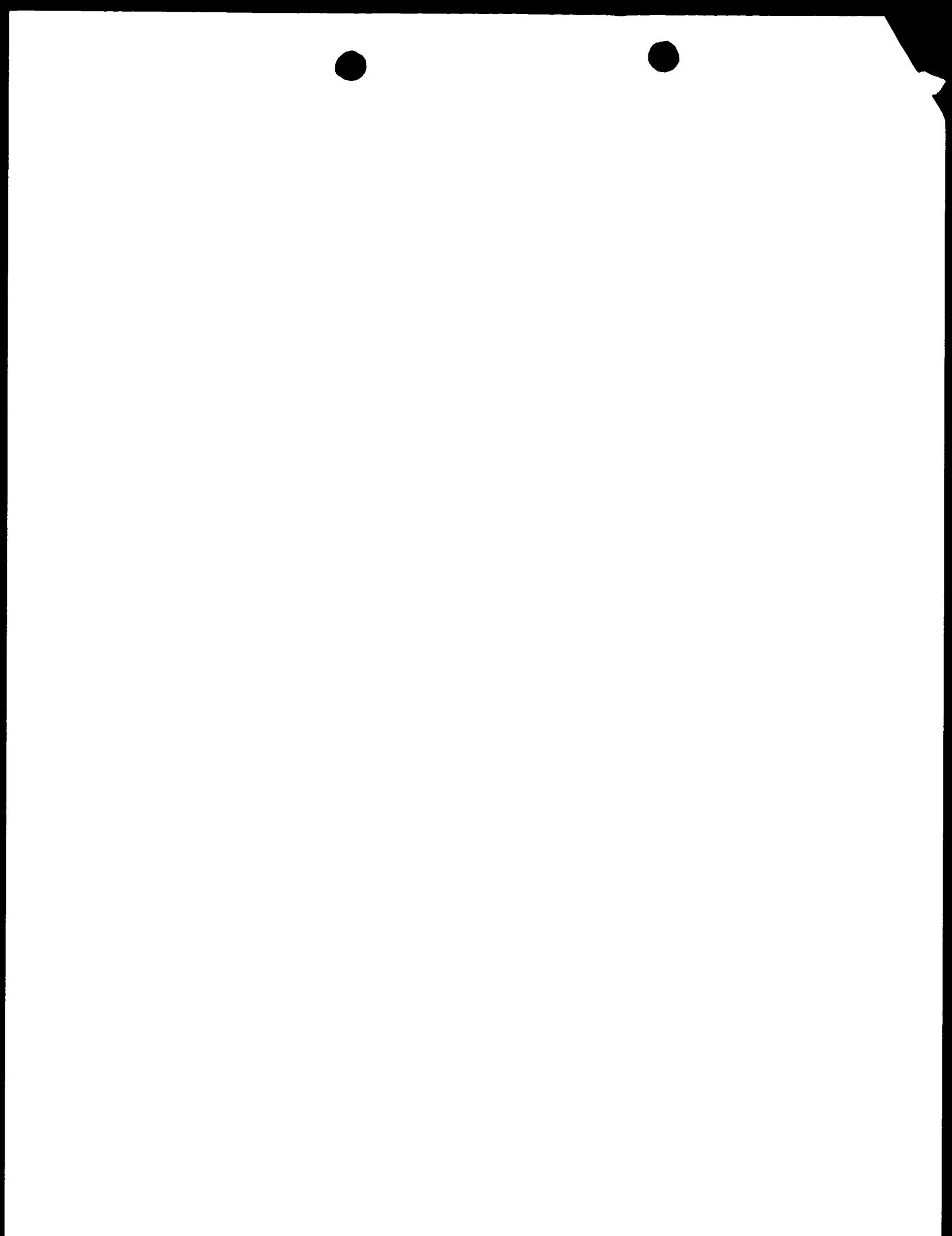
The subject matter of Claims 1-16 satisfies the requirements of PCT Article 33(4).



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**International application No.  
PCT/EP 98/95469**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not mention document WO 96/35337 nor does it indicate the pertinent prior art disclosed therein.



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-16 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung, Seiten:

Ansprüche, Nr.:

Zeichnungen, Blatt:

3.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

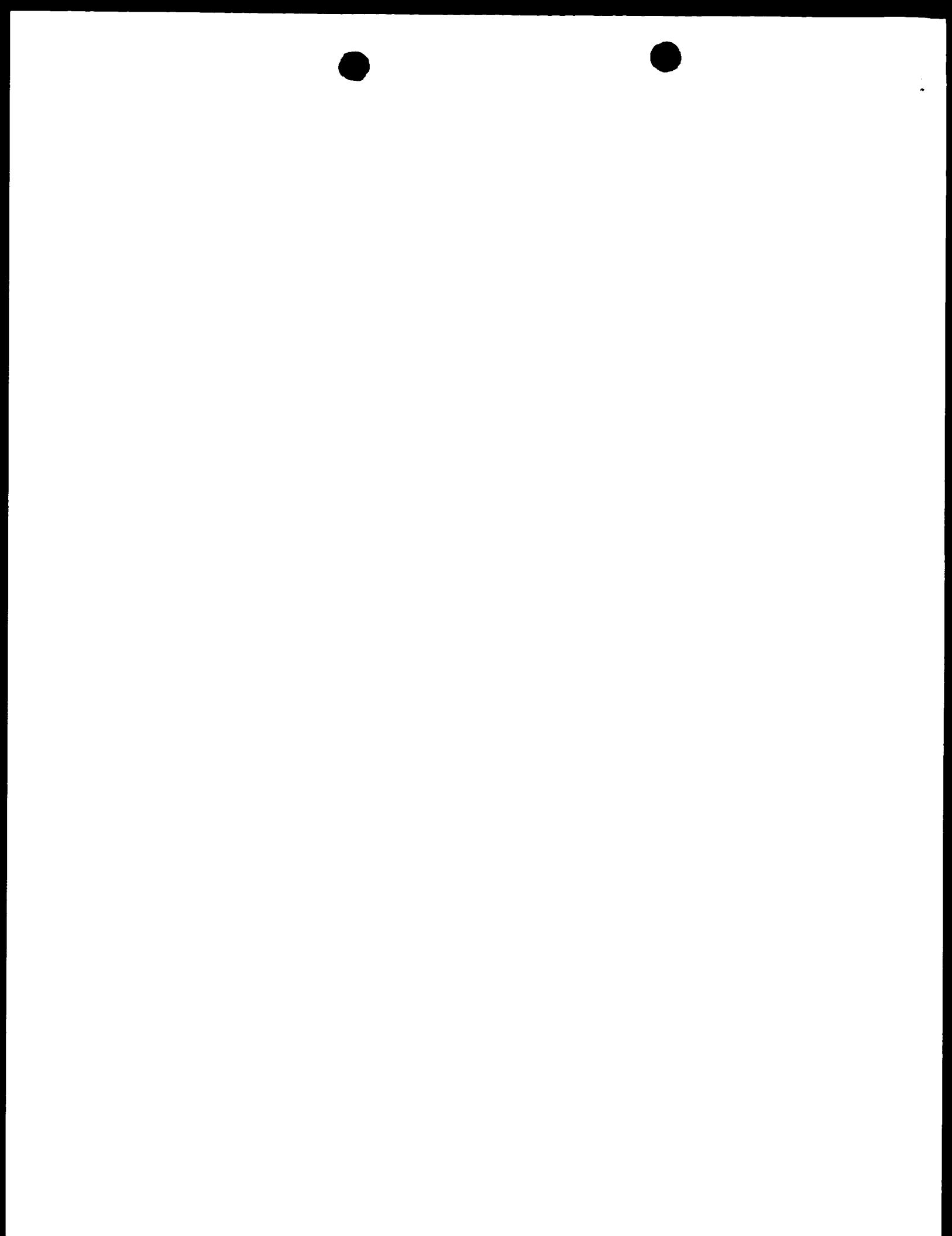
Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1 - 16  
Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1 - 16  
Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1 - 16  
Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen

**siehe Beiblatt**



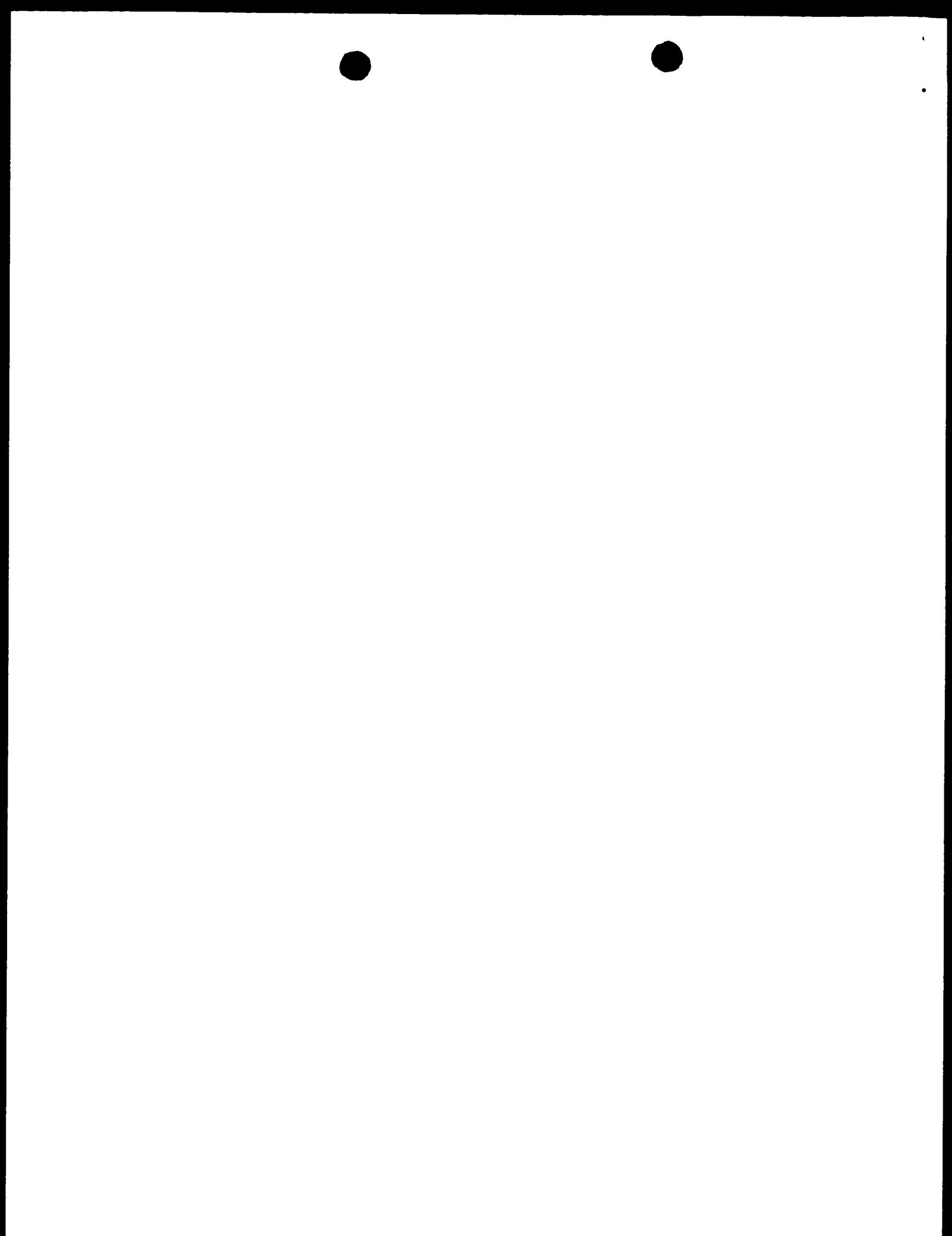
**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

**Ad V.:**

**1. Neuheit**

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

WO 96/35337 beschreibt u. a. Doppelsalze bestehend aus Kalium-, Natrium-, oder Ammoniumformiat und Ameisensäure in äquimolarem Verhältnis. Der Anteil der Säure ist somit gleich oder höher als 50% (siehe Ansprüche, Tabelle 1a). Die Salze werden als Futtermittelzusätze verwendet.

US-A-5 547 987 beschreibt Mischungen bestehend aus Mischungen von Buttersäure und Propionsäure worin 75-100mol% der Säuren als Ammoniumsalze vorliegen (Spalte 2, Zeilen 30 - 48). Es wird explizit eine wäßrige Mischung beschrieben sowie die Mischung enthaltend einen Trägerstoff (Ansprüche 7 - 10).

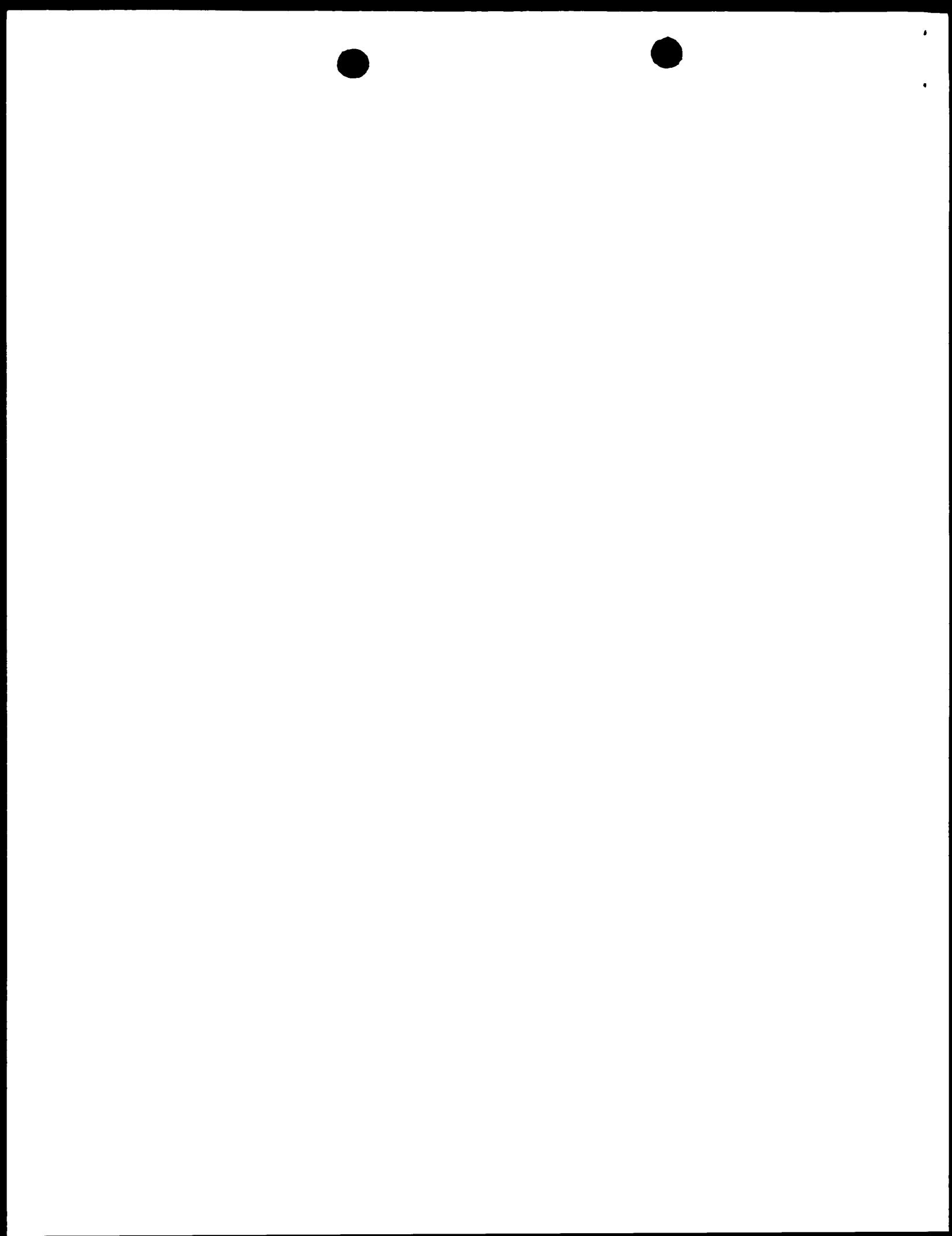
EP-A-0 590 856 und EP-A-0 608 975 (in der Beschreibung zitiert) offenbaren Mischungen von festen Carbonsäuresalzen und festen Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäßen Salze gemäß Anspruch 1 sind im Stand der Technik nicht offenbart. Durch das Tränken dringt die Säure in den Salzkristall ein (Seite 4, Z. 24 - 37). Dieser Kristall ist von den normalen Carbonsäuresalzen durch Röntgenstrukturanalyse unterscheidbar (Seite 4, Z. 15 - 17), . Der Konservierungsstoff gemäß Anspruch 6, die Verfahren zur Herstellung und die Verwendung sowie die Gegenstände der abhängigen Ansprüche sind somit ebenfalls neu.

**2. Erfinderische Tätigkeit**

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe, das erfindungsgemäße getränkte Salz, zur der Bereitstellung eines neuen festen Mittels bestehend aus einem Carbonsäuresalz und einer flüssigen Carbonsäure für die Behandlung von Futter- und Lebensmitteln, ergibt sich für den Fachmann nicht in naheliegender Weise aus dem Stand der Technik. Der Gegenstand des Anspruchs 1, sowie die Herstellung und Verwendung des erfindungsgemäßen Salzes wie auch die



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/05469

Gegenstände der abhängigen Ansprüche beruhen deshalb auf einer erfinderischen Tätigkeit.

3. Industrielle Anwendbarkeit

Der Gegenstand der Ansprüche 1 - 16 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(4) PCT.

**Ad VII.:**

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument WO 96/35337 offenbare einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

